Über die

Kondensationen von Chinonen

mit

sekundären aromatischen Alkoholen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt von

Volkmar Klopfer aus **Zwickau i. S.**

Dresden.
Lehmann'sche Buchdruckerei.
1899.

Über die

Kondensationen von Chinonen

mit

sekundären aromatischen Alkoholen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt von

Volkmar Klopfer aus **Zwickau i. S.**

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Dresden.
Lehmann'sche Buchdruckerei.
1899.

Referent:

Herr Professor ***Dr. Michaelis.***

Über die Kondensation von p-Chinonen und p-chinoiden Verbindungen mit sekundären, aromatischen Alkoholen.

Theoretischer Teil.

Die nachstehend beschriebenen, auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Möhlau unternommenen Untersuchungen über die Kondensation von Chinonen und sekundären aromatischen Alkoholen haben zu Ergebnissen geführt, die eine wichtige Bereicherung unserer Kenntnisse der Chinone darstellen. Ein Überblick über die bisher bekannten wichtigsten Umsetzungen der Chinone wird die Eigentümlichkeit der neuen Reaktionen ersichtlich machen.

Die Chinone sind sehr empfindlich gegen Reduktionsmittel; selbst Agentien, die sonst kaum reduzierend wirken, führen die Chinone zunächst in Hydrochinone über, die sich mit noch unverändertem Chinon zu Chinhydronen vereinigen. Z. B. bildet sich nach Wöhler[1]) bei Einwirkung von Chlorwasserstoff

$$C_6H_4O_2 + 2H\,Cl = C_6H_4\,(OH)_2 + Cl_2$$

Hydrochinon; das frei werdende Halogen bewirkt dann Sub-

[1]) Ann. 51. 155.

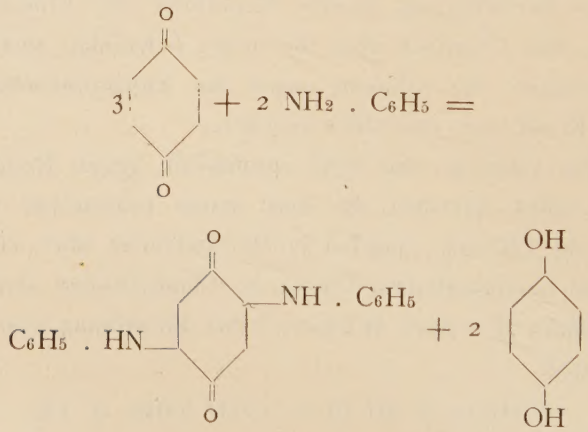
stitution des Hydrochinons, welches in Monochlorhydrochinon übergeht.

$$C_6H_4(OH)_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl\ (OH)_2 + H\ Cl.$$

Bei der Einwirkung von Sulfinsäuren, Aminen, Aldehyden auf Chinone tritt immer die Bildung von Hydrochinon als Nebenreaktion auf, während zugleich Reste der genannten Verbindungen in den Kern des Chinons eintreten. Nach Hinsberg[1]) entsteht beim Eintragen von Chinon in eine wässrige Lösung von Benzolsulfinsäure Phenyldioxyphenylsulfon.

$$C_6H_4O_2 + C_6H_5 . SO_2H = C_6H_3\ (SO_2 . C_6H_5)\ (OH)_2.$$

Zincke[2]) hat gezeigt, dass bei Einwirkung von Anilin auf Benzochinon mit der Bildung von Anilidochinon diejenige von Hydrochinon verbunden ist.



[1]) Berichte 27. 3259.

[2]) Berichte 12. 1647.

Die Entstehung eines Hydrochinonderivates ist das Ergebnis der Klinger'schen Reaktion.[1])

Bei Einwirkung von direktem Sonnenlicht auf Gemische von Aldehyden und Chinonen bilden sich Ketonderivate von Hydrochinonen, z. B.

$$C_6H_4O_2 + C_6H_5 \cdot CHO =$$
$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2: \text{Dioxybenzophenon.}$$

In teilweise anderer Richtung bewegt sich die Wirkungsweise des Hydroxylamins und der primären aromatischen Hydrazine.

Hydroxylamin in alkalischer Lösung angewendet, reduziert die Chinone zu Hydrochinonen; durch salzsaures Hydroxylamin aber entstehen Chinonoxime. So entsteht aus Benzochinon Benzochinonoxim oder p-Nitrosophenol[2])

$$C_6H_4O_2 + H_2N \cdot OH \cdot H\,Cl =$$
$$C_6H_4 \begin{cases} O \\ NOH \end{cases} + H_2O + H\,Cl.$$

Phenylhydrazin wirkt auf Benzochinon nur reduzierend; mit den Naphtochinonen aber reagiert es unter Bildung von Naphtochinonphenylhydrazonen. Das aus α-Naphtochinon hervorgehende Produkt ist identisch mit Benzol-azo-α-naphtol.[3])

In neuester Zeit wurde von Blumenfeld und Friedländer[4]) eine allgemeine Reaktion der Chinone mitgeteilt, nach welcher die Vereinigung von Chinonen und Phenolen so geleitet werden kann, dass nicht farbige Phenochinone oder Chinhydrone, sondern ebenfalls ohne Wasseraustritt farblose

---

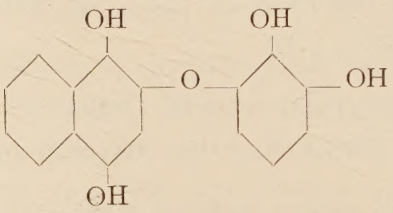
[1]) Berichte 24, 1340.

[2]) Goldschmidt, Berichte 17, 213.

[3]) Zincke und Bindewald, Berichte 17, 3031.

[4]) Berichte 30, 1464, 2563.

hydroxylreiche Verbindungen entstehen, welche sich als Oxyphenyläther erwiesen haben. α-Naphtochinon und Pyrogallol z. B. liefern 1,4 Dioxynaphtyl-2,3-dioxyphenyläther



Aus den vorstehend erwähnten Reaktionen der Chinone ergiebt sich, dass, von denjenigen abgesehen, bei welchen der Chinonsauerstoff selbst aus dem Molekül entfernt wird, immer eine vollkommene oder partielle Verwandlung des angewendeten Chinons in das zugehörige Hydrochinon oder in ein Hydrochinonderivat sich vollzieht. Nur bei der Aminreaktion bleibt dem Chinon sein Charakter im resultierenden Aminochinon gewahrt.

Wenn man sich die Aufgabe stellt, ausgehend von Chinonen Körper darzustellen, welchen der Chinoncharakter insofern erhalten ist, als sie noch befähigt sind, Hydrochinone zu bilden, so ist es nöthig, solche Verbindungen mit Chinonen in Wechselwirkung zu bringen, deren reaktionsfähige Elemente oder Atomgruppen ihre Affinität ausschliesslich Kernwasserstoffen der Chinonmoleküle gegenüber äussern.

Die im folgenden zu beschreibenden Versuche haben ergeben, dass gewisse Alkohole dieser Bedingung genügen.

Bekanntlich beruht eine Reihe zum Teil auch technisch bedeutsamer Synthesen auf der Wasserabscheidung aus Alkoholen mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen.

Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensieren sich Alkohole in Gegenwart von Kondensationsmitteln. Diese sind für primäre Alkohole meist konzentrierte Schwefelsäure, für

sekundäre Alkohole Phosphorpentoxyd. Beispielsweise synthetisierten V. Meyer und Wurster[1]) aus Benzylalkohol und Benzol das Diphenylmethan, Hemilian[2]) aus Diphenylcarbinol und Benzol das Triphenylmethan.

Die erstere Reaktion:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH + C_6H_6 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + H_2O$$

erfolgt unter der kondensierenden Mitwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Synthese von Triphenylmethan erfordert, dass eine Lösung von Benzhydrol in Benzol mit Phosphorpentoxyl vier Stunden lang im Rohr erhitzt wird.

$$\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_6 = H\text{-}C\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2O.$$

Phenole vereinigen sich mit primären Alkoholen unter Wasseraustritt, wenn man das Gemisch derselben mit Chlorzink oder Chlormagnesium erhitzt. Der Alkoholrest nimmt in der Regel die Parastellung zum Phenolhydroxyl ein.

So gelang es Liebmann[3]) aus Phenol und Isobutylalkohol durch Erhitzen mit Chlorzink auf 180° p-Isobutylphenol in guter Ausbeute zu erhalten.

$$C_6H_5 \cdot OH + (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2OH$$
$$= H_2O + (CH_3)_2 \underset{(4)}{CH \cdot CH_2} \cdot C_6H_4 \underset{(1)}{\cdot OH}.$$

Auch gewisse sekundäre aromatische Alkohole, wie das Diamidobenzhydrol und dessen in der Amidogruppe alkylierte

---

[1]) Berichte 6, 963.

[2]) Berichte 7, 1204.

[3]) Berichte 14, 1842.

Derivate vereinigen sich bei Gegenwart wasserentziehender Mittel, wie Schwefelsäure, mit den Hydroxylsubstitutionsprodukten des Benzols und Naphtalins zu Abkömmlingen des Triphenyl- und Diphenylnaphtylmethans, welche Leukokörper entsprechender Farbstoffe sind.[1])

Ähnlich wie mit Phenolen lassen sich primäre und sekundäre Alkohole mit aromatischen Aminen kondensieren. Benz[2]) erhielt durch Erhitzen von Anilin und Äthylalkohol mit sehr viel Chlorzink auf 280° p-Amidoaethylbenzol:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + C_2H_5\,OH = \underset{(4)}{C_2H_5} \cdot C_6H_5 \cdot \underset{(1)}{NH_2} + H_2O.$$

Aus Benzylalkohol und Dimethylanilin entsteht nach O. Fischer[3]) durch Erhitzen mit Chlorzink auf 150° p-Dimethylamidodiphenylmethan.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = H_2O + C_6H_5 \cdot \underset{(4)}{CH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{N(CH_3)_2}.$$

Die Kondensationen erfolgen besonders leicht mit sekundären Alkoholen und zwar dem Diphenylcarbinol und seinen amidierten und alkylierten Derivaten.

Die Reaktion vollzieht sich meist schon bei Wasserbadtemperatur auf Zusatz von verdünnter Salzsäure. O. Fischer[4]) stellte das o-Amidotriphenylmethan dar, indem er ein Gemisch von Benzhydrol, salzsaurem Anilin und Chlorzink 20 Stunden lang auf der Temperatur von 150° erhielt.

---

[1]) D. R. P. Nr. 58483.

[2]) Berichte 15, 1646.

[3]) Ann. 206, 113.

[4]) Berichte 13, 674.
Ann. 206, 155.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} + C_6H_5 \,.\, NH_2$$

$$= H_2O + H\text{-}C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \,.\, NH_2 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \quad \begin{matrix} (2) \\ (1) \end{matrix}$$

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik[1]) gewann Leukobasen der Triphenylmethanreihe durch Kondensation von Tetraalkyldiamidobenzhydrolen mit aromatischen Basen und Nathanson und Müller[2]) erhielten schon bei Wasserbadtemperatur aus salzsaurem Anilin und in Salzsäure gelöstem Tetramethyldiamidobenzhydrol das Tetramethyldiamidotriphenylmethan.

$$\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} + C_6H_5 \,.\, NH_2$$

$$= H_2O + H\text{-}C\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \,.\, NH_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Bei den Versuchen, Chinone mit Alkoholen zu kondensieren, konnte in Anbetracht der Empfindlichkeit der Chinone von so kräftigen Kondensationsmitteln wie den bisher bei Kondensationen von Alkoholen angewandten kein Gebrauch gemacht werden. Es zeigte sich, dass die reagierenden Alkohole schon in alkoholischer und essigsaurer Lösung, im letzteren Falle auf Zugabe einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, und bei Wasserbadtemperatur auf die Chinone einwirkten.

Das Gebiet der mit Alkoholen und Chinonen möglichen Kondensationen ist scharf begrenzt. Es ist beschränkt auf die sekundären, rein aromatischen Alkohole, wie das Diphenylcarbinol und das Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol.

---

[1]) D. R. P. Nr. 27032.

[2]) Berichte 22, 1805.

Versuche, z. B. das Methylphenylcarbinol mit Chinon zu kondensieren, gelangen nicht. Andererseits verhielten sich primäre und tertiäre aromatische Alkohole Chinonen gegenüber indifferent. Kondensationsversuche mit Benzylalkohol und Triphenylcarbinol führten zu keinem positiven Ergebnis.

Auf der Seite der Chinone ist das Gebiet der reagierenden Verbindungen auf die Parachinone beschränkt. Es wurde versucht, auch das mehr Ketoncharakter besitzende Anthrachinon und Phenanthrenchinon mit sekundären Alkoholen zu kondensieren. Andererseits wurden mit β-Naphtochinon als dem Vertreter der Orthochinone Versuche angestellt. Es konnte aber bei keinem dieser Versuche ein positives Ergebnis erzielt werden.

Den Parachinonen schliessen sich in der Reaktionsweise mit Benzhydrolen die Paranitrosoderivate von Phenolen und von aromatischen Aminen an. Auch den Parachinonen nahestehende Farbstoffe, wie die Chinonimidfarbstoffe, vermögen sich mit Benzhydrolen zu kondensieren.

Die Kondensationsprodukte sind meist gut kristallisierende, farbige Körper. Sie haben den Chinoncharakter bewahrt; sie lassen sich durch Reduktionsmittel in die betreffenden Hydrochinone bezw. Leukoderivate überführen. Dagegen haben sie nicht mehr die Reaktionsfähigkeit der Stammkörper. Z. B. lassen sich mit den Chinonabkömmlingen nicht mehr die eingangs erwähnten Reaktionen mit Phenol, Anilin und Phenylhydrazin, durch die man zu Phenochinonen, Chinonaniliden und Hydrazonen gelangt, ausführen.

Gleichzeitig haben die Kondensationsprodukte den Charakter von Triphenylmethanderivaten. Die aus dem Tetramethyldiamidobenzhydrol entstandenen Verbindungen können als Leukokörper aufgefasst werden, sie lassen sich leicht zu Farbstoffen der Triphenylmethanreihe oxydieren.

Der Eintritt der Hydrolreste in die Chinonmoleküle erfolgt orthoständig zum Chinonsauerstoff. Beim Benzochinon treten zwei Hydrolreste in das Molekül ein. Das Naphtochinon hingegen nimmt nur einen Hydrolrest auf. In die Chinonoxime tritt immer nur ein Hydrolrest ein; das gleiche Verhalten zeigen die Chinonimidfarbstoffe.

Experimenteller Teil.

I. Einwirkung sekundärer aromatischer Alkohole auf Parachinone.

1. Kondensation von Benzochinon mit Diphenylcarbinol.

Benzochinonbidiphenylmethan

$$C_6H_2O_2\left[CH(C_6H_5)_2\right]_2$$

10,8 g Chinon (2 Mol.) und 18,2 g Diphenylcarbinol (1 Mol.) wurden in der gerade notwendigen Menge Eisessig gelöst bei Wasserbadtemperatur 10 bis 12 Stunden erhitzt. Es ist erforderlich, reines Chinon anzuwenden, da sich sonst Nebenprodukte in bedeutender Menge bilden. Die nach der angegebenen Zeit entstandenen Kristallmassen, die sich aus der dunkelgefärbten Reaktionsflüssigkeit abschieden, wurden abgesaugt. Durch weiteres mehrstündiges Erwärmen dieses Filtrates gewinnt man eine zweite Portion des Reaktionsproduktes. Durch Waschen mit Eisessig erhält man grünlichgelbe Kristalle

und durch Umkristallisieren aus sehr viel absolutem Alkohol lange, gelbe, glänzende Prismen, deren Schmelzpunkt bei 238° liegt. Doch ist derselbe selbst nach mehrmaligem Umkristallisieren nicht glatt; bei 238° schmelzen kleine Teile der Substanz, bei 250° ist alles geschmolzen.

Der Körper ist unlöslich in Äther, schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter löslich in Benzol. Er färbt sich durch den Einfluss des Lichtes goldgelb. Den Ergebnissen der Analyse zufolge ist die Verbindung als Benzochinonbidiphenylmethan zu betrachten, entstanden durch Einwirkung von einem Molekül Chinon auf 2 Moleküle, (nicht auf 1 Molekül) Diphenylcarbinol nach der Gleichung

$$C_6H_4O_2 + 2(C_6H_5)_2\ CH\ .\ OH =$$
$$2H_2O + C_6H_2O_2\left[(C_6H_5)_2\ .\ CH\right]_2$$

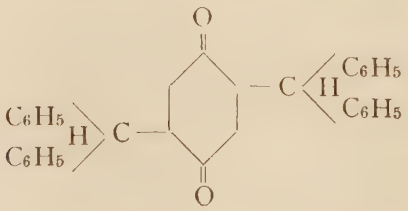
Analyse:

I. 0,169 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0,54 g CO_2 und 0,087 g H_2O.

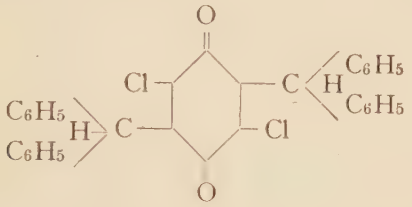
II. 0,1664 g Substanz gaben 0,5312 g CO_2 und 0,0885 g H_2O.

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_{19}H_{14}O_2$	$C_{32}H_{24}O_2$	I.	II.
C	83,21	87,27	87,14	87,07
H	5,11	5,46	5,72	5,91

Ihre nähere Zusammensetzung dürfte durch das Schema



auszudrücken sein. Die Richtigkeit dieser Formel wird bewiesen sein, sobald es gelingt, das 2.5-Dichlorchinon in das Dichlorchinonbidiphenylmethan



überzuführen.

Benzohydrochinonbidiphenylmethan.

$$(HO)_2C_6H_2\left[CH\,.\,(C_6H_5)_2\right]_2$$

Um zu dem Hydrochinonderivat zu gelangen, wurde das Benzochinonbidiphenylmethan in heissem Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wurde in mehreren Portionen salzsaure Zinnchlorürlösung, (auf 1 Teil Sn Cl_2 + $2H_2O$ 2 Teile konzentrierte Salzsäure enthaltend) hinzugefügt. Sogleich schieden sich farblose Kristalle des Reduktionskörpers ab. Sie lassen sich am besten aus Äther umkristallisieren, woraus sie in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 241° erhalten wurden. Sie sind schwer löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Wasser und fallen daher auf Zusatz von Wasser aus der alkoholischen Lösung aus.

Analyse:

0,157 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0,4995 g CO_2 und 0,087 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden
$C_{32}H_{26}O_2$	
C 86,88	86,76
H 5,88	6,15

2. Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Benzochinon.

Benzochinonbitetramethyldiamidodiphenylmethan.

$$C_6H_2O_2 \left| CH \begin{matrix} C_6H_4 \,.\, N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \,.\, N(CH_3)_2 \end{matrix} \right|_2$$

Das Tetramethyldiamidobenzhydrol ist zuerst von Michler und Dupertius[1]) durch Behandeln einer alkoholischen Lösung des entsprechenden Ketons mit Natriumamalgan erhalten worden. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik[2]) hat ein technisches Verfahren zur Darstellung dieses Hydrols angegeben, welches in der Reduktion der Ketonbase in amylalkoholisch-alkalischer Lösung durch Zinkstaub besteht. Nach meinen Versuchen erweist sich dasselbe für die Laboratoriumspraxis als nicht geeignet, dagegen habe ich bei Anwendung der Wischnegradski-Ladenburg'schen Reduktions-Methode gute Resultate erzielt. 10 g Michler'sches Keton wurden in 100 g destilliertem Amylalkohol heiss gelöst; zur heissen Lösung wurden innerhalb 2 Stunden 10 g Natrium in nicht zu kleinen Stücken gegeben. Setzt man das Natrium in feiner Verteilung zu, so ergiebt sich eine einmalige Wasserstoffentwicklung, die zu kurze Zeit dauert, um alles Keton reduzieren zu können. Nachdem die Masse noch 3 Stunden lang auf dem Sandbad erhitzt worden war, wurde sie erkalten gelassen und ihr das Natron durch Ausschütteln mit Wasser entzogen. Der Amylalkohol wurde mit Dampf abgeblasen und die vom Amylalkohol befreite rückständige Masse in verdünnter Salzsäure gelöst. Hierauf wurde die Lösung vorsichtig mit Natronlauge versetzt. Nach Zusatz einer gewissen Menge Alkalis schied sich

[1]) Berichte 9, 1900.

[2]) D. R. P. Nr. 27032.

zunächst ein grünlicher Niederschlag ab. Sobald dieser Niederschlag, der das unveränderte Keton in unreinem Zustande darstellt, ausgefallen war, färbte sich die Lösung blau. Sie wurde vom Niederschlage abfiltriert und liess nun auf weitere Zugabe von Natronlauge das Hydrol in Form eines weissen flockigen Niederschlages fallen. Letzterer wurde nach dem Auswaschen auf dem Thonteller an der Luft oder auf der Trockenplatte bei höchstens 40° getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Äther wurden farblose trikline Kristalle vom Schmelzpunkt 96° erhalten. Die Ausbeute betrug 11,8 g Rohprodukt und 7,5 g aus Äther umkristallisiertes Hydrol entsprechend 69,8 % der theoretischen Ausbeute an reinem Hydrol.

Von diesem reinen Produkt wurden 27 g (1 Mol.) nebst 5,4 g (2 Mol.) reinen Benzochinons in absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade 6 Stunden lang erwärmt. Eisessig als Lösungs- und Kondensationsmittel zu benutzen, ist nicht thunlich. Auch die Anwendung einer alkoholischen, mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzten Lösung führte nicht zum Ziele; es bildete sich ein blauer Farbstoff, der wahrscheinlich durch die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure entstand.

Die alkoholische Lösung hatte einen grauen Körper abgeschieden, welcher aus Benzol in hellfarbigen Kristallen vom Schmelzpunkt 245° kristallisierte.

Analyse:

I. 0,1635 g der bei 110° getrockneten Substanz mit Bleichromat und Kupferoxyd sorgfältig gemischt geben

0,4695 g CO_2

und 0,1112 g H_2O

II. 0,2535 g Substanz geben bei 20° und 756 mm Barometerstand 20,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet für	Gefunden	
$C_{40}H_{44}N_4O_2$		I.	II.
C	78,43	78,32	—
H	7,19	7,55	—
N	9,15	—	9,20

Der Körper ist somit aus 1 Molekül Benzochinon und 2 Molekülen Tetramethyldiamidobenzhydrol durch Austritt zweier Moleküle Wasser entstanden. Er ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Äther, Benzol.

Löst man ihn in verdünnten Säuren und setzt einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung oder eine kleine Menge aufgeschwemmtes Bleisuperoxyd zu, so entsteht ein blaugrüner Farbstoff.

Der mangelhaften Ausbeute wegen musste jedoch von der näheren Untersuchung dieses Farbstoffes abgesehen werden.

3. Kondensation von α-Naphtochinon und Diphenylcarbinol.

α-Naphtochinondiphenylmethan.

$C_{10}H_5O_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$.

α-Naphtochinon vereinigt sich mit Diphenylcarbinol in alkoholischer Lösung auch dann nicht, wenn zur Beförderung der Kondensation etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt wird. In eisessigsaurer Lösung hingegen vollzieht sich die Kondensation in Gegenwart von wenig Schwefelsäure äusserst glatt, und zwar zwischen gleichen Molekülen der Verbindungen. 15,8 g α-Naphtochinon (1 Mol.) und 18,4 g Diphenylcarbinol (1 Mol.) wurden in der eben zureichenden Menge Eisessig gelöst und mit Hinzufügung von 1 ccm verdünnter Schwefelsäure

3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit war das Reaktionsgemisch zu einer hellgelben Krystallmasse erstarrt. Durch Absaugen und Waschen mit Eisessig wurden geringe Mengen einer anhaftenden dunkelfarbigen Flüssigkeit beseitigt, worauf der Eisessig durch Alkohol entfernt wurde. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden citronengelbe, glänzende, lange, nadelförmige Prismen vom Schmelzpunkt 185 ° gewonnen. Die Ausbeute entsprach fast der theoretischen.

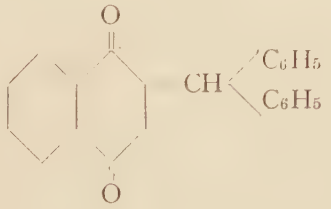
Analyse:

I. 0,2435 g Substanz gaben 0,7594 g CO_2 und 0,1104 g H_2O.

II. 0,2734 g Substanz gaben 0,8530 g CO_2 und 0,1235 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{16}O_2$		Gefunden I.	II.
C	85,19	85,06	85,09
H	4,94	5,04	5,02

Es ist anzunehmen, dass der Methanrest in die β-Stellung zum Sauerstoff in das Naphtochinonmolekül eingetreten ist und die Konstitution des Körpers demnach dem Schema



entspricht.

Die Verbindung ist schwer löslich in Eisessig, Alkohol, leichter löslich in Äther, Benzol, Petroleumäther und Essigäther.

Das α-Naphtochinondiphenylmethan sollte durch Oxydationsmittel in α-Naphtochinondiphenylcarbinol überführbar

sein, gleich wie es gelingt, Triphenylmethan in Triphenylcarbinol zu verwandeln. Zu dem Ende wurde es in Eisessiglösung der Wirkung von Chromsäure ausgesetzt. Es gelang jedoch auf diese Weise nicht, die gewünschte Veränderung herbeizuführen. Daher wurde der Weg beschritten, den Hemilian [1]) einschlug, um aus Triphenylmethan Triphenylcarbinol zu erhalten. Das Naphtochinondiphenylmethan wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit der theoretischen Menge (2 Atomen) Brom versetzt. Es bildeten sich beim Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs rote krystallinische Massen, welche das Naphtochinondiphenylbrommethan sein konnten. Um darin das Brom durch Hydroxyl zu ersetzen, wurden diese in Eisessig gelöst und die Lösung in Wasser gegossen. Der sich ausscheidende flockige Niederschlag wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Es erwies sich aber durch sein Verhalten in der Kupferoxydperle als stark bromhaltig. Das Verfahren, das bei der Darstellung des Triphenylmethans so erfolgreich angewandt wurde, führte hier zu einem negativen Ergebnis.

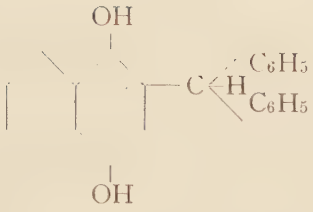
Das α-Naphtochinondiphenylmethan ist eine sehr stabile und wenig reaktionsfähige Verbindung. Gegenüber Phenylhydrazin, Anilin und Phenol verhielt es sich unter wechselnden Verhältnissen gänzlich indifferent. Auch nach längerem Erhitzen mit diesen Substanzen wird es unverändert wiedererhalten.

α-Hydronaphtochinondiphenylmethan.

$$(HO)_2C_{10}H_5 \cdot CH(C_6H_5)_2.$$

Um das dem Hydronaphtochinon entsprechende Hydronaphtochinondiphenylmethan

[1]) Berichte 7, 1206.



zu erhalten, wurde die essigsaure Lösung des Naphtochinonderivates mit salzsaurer Zinnchlorürlösung erwärmt. Beim Erkalten und mehr noch beim Eingiessen in Wasser schied sich der farblose Hydrokörper ab. Er ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Petroleumäther. Versuche, analysenreines Produkt zu erhalten, scheiterten daran, dass der Körper, sobald er zum Zweck des Umkristallisierens in Lösung gebracht worden war, sich wieder in das gelbe Naphtochinonderivat verwandelte.

4. Kondensation von α-Naphtochinon und Tetramethyldiamidobenzhydrol.

α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan.

$$C_{10}H_5O_2 \cdot CH\begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{cases}$$

α-Naphtochinon vereinigt sich mit Michlerschem Hydrol in essigsaurer Lösung nicht. Versucht man, die Kondensation in alkoholischer Lösung unter Zugabe von etwas Schwefelsäure herbeizuführen, so beobachtet man die Bildung eines in Form eines blauen Schlammes sich abscheidenden Körpers, der sich mit roter Farbe in Benzol, mit blauvioletter Farbe in Alkohol löst.

In der Annahme, dass die Entstehung des Farbstoffes auf die Anwesenheit der oxydierend wirkenden Schwefelsäure zurückzuführen sei, liess ich letztere fort und erhitzte eine absolut alkoholische Lösung von 15,8 g α-Naphtochinon (1 Mol.) und 27 g Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol (1 Mol.) während 4 Stunden im Wasserbade. Schon in der Wärme schied sich ein roter krystallinischer Körper aus, welcher das gesuchte α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan darstellt.

Nach dem Einengen auf das halbe Volumen schied sich die Verbindung in fast theoretischer Ausbeute aus. Es wurden 38 g erhalten, während die Theorie 41 g verlangt.

Sie krystallisiert aus Äther in schönen, roten, glänzenden, zackigen Blättchen, die bei 132° erweichen, bei 152° vollständig schmelzen.

Analyse:

I. 0,2095 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0,606 g CO_2 und 0,1142 g H_2O.

II. 0,1943 g Substanz gaben bei 20° nur 752 mm 12 cc N.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{27}H_{26}N_2O_2$		I.	II.
C	79,02	78,89	—
H	6,34	6,06	—
N	6,83	—	6,99

Das α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan ist leicht löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich gelb, beim Erwärmen wird die Lösung rot.

α-Hydronaphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan.

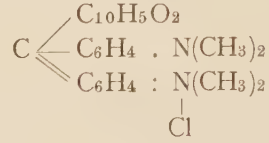
$$(HO)_2C_{10}H_5 \cdot CH\begin{matrix} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Die Reduktion der vorbeschriebenen Verbindung zu dem entsprechenden Hydrokörper kann sowohl durch saure wie durch alkoholische Reduktionsmittel herbeigeführt werden. Es ist aber zu bedenken, dass der Hydrokörper sowohl phenolartige wie basische Eigenschaften besitzt und dass er namentlich in alkalischer Lösung leicht oxydierbar sein wird. Wendet man demnach saure Reduktionsmittel an, so ist man genötigt, den Hydrokörper durch ein alkalisches Agens aus seiner Verbindung mit Mineralsäuren abzuscheiden, wobei der Oxydationsgefahr halber jeder Überschuss desselben vermieden werden muss. Die alkalischen Reduktionsmittel, welche gleichfalls im Ueberschuss angewendet werden müssen, bergen die letztere Gefahr in sich selbst. Gleichwohl besitzen wir im Schwefelammonium ein alkalisches Reduktionsmittel, welches nicht nur nicht ohne Gefahr, sondern im vorliegenden Falle deshalb mit Vorteil anwendbar ist, weil der Hydrokörper, wie die einfacheren Phenole überhaupt, mit Ammoniak kein Salz bildet, und daher sofort im freien Zustande sich befindet.

Zur Reduktion wurde daher das Naphtochinonderivat in heissem absoluten Alkohol gelöst und allmählich mit Schwefelammonium versetzt, bis die rote Farbe der Lösung verschwand, dann letztere in Wasser gegossen. Das Reduktionsprodukt schied sich in weissen Flocken ab. Aber schon beim Absaugen oxydierte es sich wieder unter Rotfärbung. Beim Stehen schreitet die Oxydation schnell vorwärts, sodass es nicht möglich war, das reine Produkt der Analyse zu unterwerfen.

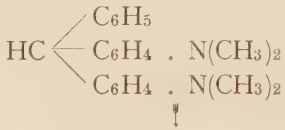
Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser. Es löst sich leicht in Alkalien und Säuren.

Chlorhydrat des Tetramethyldiamidodiphenyl-α-naphtochinoncarbinols.

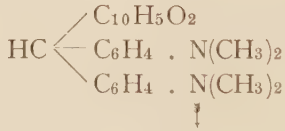


Das α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan lässt sich als die Leukobase eines Triphenyl- oder vielmehr Diphenylnaphtylmethanfarbstoffes auffassen.

Es ist gewissermassen Malachitgrünleukobase, in welcher Phenyl durch α-Naphtochinon minus H ersetzt ist.

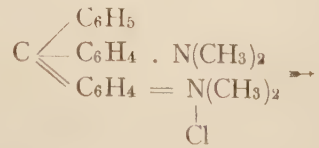


Malachitgrünleukobase oder Tetramethyldiamidotriphenylmethan.

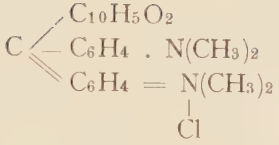


Tetramethyldiamidodiphenyl-α-naphtochinonmethan.

Und wie aus der Leukobase des Malachitgrüns letzteres selbst durch Oxydation hervorgeht, so sollte auch durch Oxydation des Tetramethyldiamidodiphenyl-α naphtochinonmethans ein Triphenylmethanfarbstoff entstehen, welcher zwei verschiedene Chromophore in seinem Molekül enthält.



Malachitgrünchlorhydrat.



Neuer Farbstoff.

Dies ist in der That der Fall.

Zur Darstellung dieses Farbstoffes wurden 20 g des Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethans in 36 g Salzsäure von 10° B. gelöst. Die Lösung wurde mit 1 l Wasser verdünnt und mit etwas Essigsäure versetzt.

Zu dieser mit Eis gekühlten Lösung wurden unter Rühren in kleinen Portionen 13,8 g frisch bereitetes und mit viel Wasser aufgeschlemmtes Bleisuperoxyd gefügt. Die Lösung färbte sich tief blau. Sie wurde nach einiger Zeit mit einer Lösung von 20 g Natriumsulfat in 100 g Wasser versetzt und nach längerem Stehen von dem ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltriert. Dem Filtrat wurden dann 8 Teile Chlorzink, in wenig Wasser gelöst, zugegeben und der Farbstoff als Chlorzinkdoppelsalz durch Einrühren feingemahlenen Kochsalzes abgeschieden. Zur Reinigung wurde er in heissem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und der Farbstoff wiederum ausgesalzen.

Zum Zweck der Analyse wurde er aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet dann ein dunkelblaues Krystallpulver, das sich in Alkohol ziemlich leicht löst.

Analyse:

I. 0,4005 g Substanz gaben 0,8740 g CO_2 und 0,1763 g H_2O.

II. 0,1835 g Substanz gaben bei 15° und 750 mm 8,6 ccm N.

III. 0,1940 g Substanz gaben 0,0186 g ZnO.

Berechnet für $3C_{27}H_{25}N_2O_2Cl + 2H_2O + 2ZnCl_2$		Gefunden I.	II.	III.
C	59,21	59,52		
H	4,81	4,89		
N	5,12		5,42	
Zn	7,92			7,69

Der Farbstoff färbt die animalische Faser in grünlichblauen Tönen an.

5. Kondensation von Naphtazarin und Diphenylcarbinol.

7 . 8-Dioxy-α-naphtochinondiphenylmethan.

$(HO)_2C_{10}H_3O_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$

Nach den mit α-Naphtochinon gemachten Erfahrungen war die Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass sich auch das für die Echtschwarzfärberei der Wolle so wichtig gewordene Naphtazarin, das 7,8-Dioxyderivat des α-Naphtochinons, mit aromatischen Hydrolen würde vereinigen lassen.

Ein Versuch, seine Kondensation mit Diphenylcarbinol in alkoholischer Lösung mit etwas Schwefelsäure als Kondensationsmittel zu bewerkstelligen, führte indessen nicht zum Ziel. Dagegen wurde durch 6stündiges Erwärmen einer essigsauren Lösung von 19 g Naphtazarin und 18,4 g Diphenylcarbinol bei Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure ein Kondensationsprodukt in langen, roten Nadeln gewonnen. Nach dem Absaugen und Verdunsten des Eisessigs wurde der Körper aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und so in gelbroten feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 196° erhalten. Sie subli-

mieren bei etwa 170°, lösen sich karmoisinrot in konzentrierter Schwefelsäure und blauviolett in Alkali. Sie sind ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter löslich in Benzol.

Analyse:

I. 0,1240 g Substanz gaben 0,3530 g CO_2 und 0,0535 g H_2O.

II. 0,2054 g Substanz gaben 0,5828 g CO_2 und 0,0865 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{16}O_4$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	77,53	77,42	77,39
H	4,49	4,79	4,68

7 . 8-Dioxyhydro-α-naphtochinondiphenylmethan oder **1 . 4 . 7 . 8-Tetraoxynaphtalindiphenylmethan.**

$(HO)_4C_{10}H_3 \cdot CH[C_6H_5]_2$

Um die zu dem eben beschriebenen Körper gehörige Leukoverbindung zu erhalten, wurde derselbe in Eisessig gelöst und nach und nach mit soviel salzsaurer Zinnchlorürlösung versetzt, als nötig war, um die Lösung zu entfärben. Hellgelbe, im durchscheinenden Licht farblose, prismatische Nadeln schieden sich ab, die am besten aus 95 %igem Alkohol umkrystallisiert wurden und dann den Schmelzpunkt 208° besassen. Sie sind sehr leicht löslich in Benzol, schwerer löslich in Alkohol, Äther, Petroleumäther, Eisessig. Sie lösen sich leicht in Alkalien. Der Körper ist sehr empfindlich gegen oxydierende Einflüsse und gegen Tageslicht; er färbt sich ausserordentlich leicht rot unter Rückbildung des Ausgangsproduktes.

Analyse:

0,1502 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,4235 g CO_2 und 0,0700 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{18}O_4$		Gefunden
C	77,10	76,90
H	5,03	5,18

6. Kondensation von Naphtazarin mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

7. 8-Dioxy-α-naphtochinon-tetramethyldiamidodiphenylmethan.

$$(HO)_2C_{10}H_3O_2 \cdot CH\begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{cases}$$

19 g Naphtazarin (1 Mol.) und 27 g Tetramethyldiamidobenzhydrol (1 Mol.) wurden in absolutem Alkohol gelöst und 6 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Abdunsten des überschüssigen Alkohols schieden sich violette Krystallmassen ab, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 183° zeigten. Das Kondensationsprodukt ist schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Benzol, Äther, Eisessig. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren, aber sehr schwer in Alkalien (mit blauer Farbe); der basische Charakter überwiegt.

Analyse:

Da die Substanz beim Verbrennen im Schiffchen schwer verbrennliche, stickstoffhaltige Kohle hinterlässt, so wird sie am besten mit feinem Bleichromat und Kupferoxyd gemischt verbrannt.

I. 0,2885 g Substanz gaben 0,7775 g CO_2 und 0,1618 g H_2O.

II. 0,3610 g Substanz gaben bei 25° und 756 mm 21,5 ccm N.

Berechnet für $C_{27}H_{26}N_2O_4$		Gefunden I.	II.
C	73,30	73,50	—
H	5,88	5,95	—
N	6,33	—	6,60

7 . 8-Dioxy-α-hydronaphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan oder **1 . 4 . 7 . 8-Tetraoxynaphtalin-tetramethyldiamidodiphenylmethan.**

$$(HO)_4C_{10}H_3 \cdot CH\begin{cases} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{cases}$$

Den entsprechenden Leukokörper, das 7,8-Dioxynaphtohydrochinon-tetramethyldiamidodiphenylmethan erhält man, indem man die heisse alkoholische Lösung des Chinonkörpers nach und nach mit Schwefelammonium versetzt, bis sich die rote Lösung nahezu entfärbt hat. Beim Abkühlen scheiden sich blassrote Krystalle ab, die sich aber schnell wieder oxydieren und daher nicht analysiert werden konnten.

II. Einwirkung sekundärer aromatischer Alkohole auf Nitrosoderivate von Phenolen und von aromatischen Aminen.

Die Untersuchungen H. Goldschmidt's[1]) — Überführung der Chinone in Nitrosophenole durch Hydroxylamin — haben die Nitrosophenole in nahe Beziehung zu den Chinonen gebracht, deren Gewinnung aus den Nitrosoderivaten aromatischer Basen und deren Überführung in letztere durch die Arbeiten von v. Baeyer und Caro[2]), sowie Fischer und Hepp[3]) bekannt ist.

Es lag daher nahe, auch diese Verbindungen auf ihr Verhalten gegenüber aromatischen Hydrolen zu prüfen.

1. Kondensation von p-Nitrosophenol (Chinonoxim) mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

p-Nitrosophenol-tetramethyl-diamidodiphenylmethan.

Nachdem mehrfache Versuche, Diphenylcarbinol und p-Nitrosophenol mit einander zu kondensieren, ohne Resultat

[1]) Berichte 17, 213.

[2]) Berichte 7, 809, 963.

[3]) Berichte 20, 2474.

geblieben waren — das Nitrosophenol zersetzte sich — wurde das Tetramethyldiamidobenzhydrol der Reaktion unterworfen.

In der Erwägung, dass wie in das Benzochinon, so auch in das p-Nitrosophenol zwei Hydrolreste eintreten würden, wurden 12,3 g (1 Mol.) Nitrosophenol und 54 g (2 Mol.) Tetramethyldiamidobenzhydrol, in absolutem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der braunen Lösung schieden sich nach etwa 12 Stunden grünlichgelbe Krystalle ab. Aus absolutem Alkohol krystallisierte der Körper in dunkelgelben Prismen vom Schmelzpunkt 217°. Er löst sich leicht in Alkohol mit gelber, in Eisessig mit rotbrauner, in conc. Schwefelsäure mit brauner Farbe auf. Er besitzt, obwohl seiner Zusammensetzung nach sowohl Phenol als Base, doch nur basischen Charakter. Er löst sich daher in verdünnten Mineralsäuren leicht auf und fällt aus diesen Lösungen auf Zusatz von Alkali unverändert wieder aus.

Analyse:

I. 0,1920 g Substanz, mit Kupferoxyd und Bleichromat gemischt verbrannt, gaben 0,5193 g CO_2 und 0,1151 g H_2O.
II. 0,1504 g Substanz gaben bei 15° und 754 mm 14,2 ccm N.

Berechnet für			Gefunden	
$C_{40}H_{45}N_5O_2$		$C_{23}H_{25}N_3O_2$	I.	II.
C	76,56	73,60	73,77	—
H	7,18	6,67	6,66	—
N	11,16	11,20	—	10,97

Hiernach ist, abweichend von der beim Benzochinon gemachten Erfahrung, die Kondensation zwischen gleichen Molekülen Hydrol und Nitrosophenol erfolgt, der Körper somit p-Nitrosophenoltetramethyldiamidodiphenylmethan.

Durch Reduktion sollte er sich in p-Amidophenoltetramethyldiamidodiphenylmethan verwandeln. In der That tritt auf Zugabe von Zinnchlorürlösung zur Lösung der Nitrosoverbindung Entfärbung der letzteren ein, doch ist es bisher noch nicht gelungen, das Reduktionsprodukt zu isolieren.

2. Einwirkung von Diphenylcarbinol auf p-Nitrosodimethylanilin.

In der Erwägung, dass das p-Nitrosodimethylanilin als ein Parachinonderivat aufzufassen ist, wurde versucht, es mit Diphenylcarbinol zu kondensieren. Zuerst wurde das salzsaure p-Nitrosodimethylanilin verwendet, doch ohne positives Ergebnis. Als jedoch die freie Nitrosobase angewendet und diese zu 15 g (1 Mol.) mit 18,4 g (1 Mol.) Diphenylcarbinol in absolut alkoholischer Lösung unter Zugabe von 1 ccm verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden hindurch auf dem Wasserbade erhitzt wurde, resultierten dunkle Krystallmassen, die durch Waschen mit Alkohol gelbbraun wurden. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurden dunkelgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 239° erhalten.

Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter löslich in Benzol und Eisessig. In verdünnten Säuren löst er sich leicht mit brauner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Alkalien wieder abgeschieden. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit rotbrauner Farbe.

Analyse:

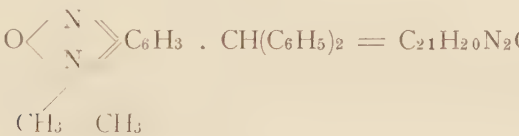
I. 0,2345 g Substanz gaben 0,5842 g CO_2 und 0,1542 g H_2O.

II. 0,2340 g Substanz gaben 0,5835 g CO_2 und 0,1490 g H_2O.

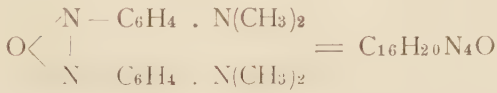
III. 0,1875 g Substanz gaben bei 19° und 755 mm 33,6 ccm N.
IV. 0,0978 g Substanz gaben bei 18° und 754 mm 16,8 ccm N.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{21}H_{20}N_2O$	$C_{16}H_{20}N_4O$	I.	II.	III.	IV.
C	79,75	67,60	67,90	68,01	—	—
H	6,33	7,04	7,31	7,07	—	—
N	8,86	19,72	—	—	20,4	19,69

Gegen alle Erwartung war somit nicht p-Nitrosodimethylanilindiphenylmethan



sondern Tetramethyldiamidoazoxybenzol



entstanden.

Dasselbe ist bereits von Schraube[1]) aus Nitrosodimethylanilin durch gelindes Erwärmen mit alkoholischem Kali und von Pinnow und Pistor[2]) durch Erhitzen von Nitrosodimethylanilin mit Formaldehydlösung erhalten worden.

Es bildet braune glänzende Prismen und schmilzt nach Pinnow und Pistor bei 243°. Hiermit stimmt der Schmelzpunkt 239° meiner Verbindung freilich nicht überein. Gleichwohl halte ich sie mit Tetramethyldiamidoazoxybenzol für identisch, da sie beim Erhitzen mit salzsaurer Zinnchlorür-

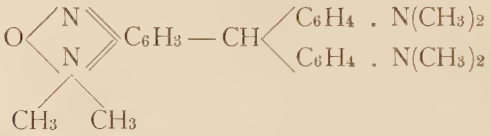
[1]) Berichte 8, 619.
[2]) Berichte 26, 1313.

lösung p-Amidodimethylanilin lieferte, welches durch die Methylenblaureaktion gekennzeichnet wurde.

Interessant ist die bisher noch nicht beobachtete reduzierende Wirkung des Diphenylcarbinols in alkoholischer Lösung, auf die jedenfalls die Entstehung des Azoxykörpers zurückzuführen ist.

3. Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit p-Nitrosodimethylanilin.

p-Nitrosodimethylanilintetramethyldiamidodiphenylmethan.



Nach dem Ergebnis der vorbeschriebenen Untersuchung war es um so interessanter, das Verhalten eines substituierten Diphenylcarbinols gegenüber Nitrosodimethylanilin festzustellen. Ich wählte dazu das Michler'sche Hydrol.

Kondensationsversuche durch Erwärmen der Lösung beider Körper in Eisessig führten zu keiner krystallisierenden Verbindung. Es wurden daher die beiden Substanzen in absolutem Alkohol unter Zufügung verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt und so ein dunkelblaues Reaktionsprodukt erhalten. Um die Farbstoffbildung zu vermeiden, wurde die Schwefelsäure bei einem neuen Ansatz weggelassen. Eine Lösung von 15 g p-Nitrosodimethylanilin (1 Mol.) und 27 g Tetramethyldiamidobenzhydrol (1 Mol.) in absolutem Alkohol wurde 6 Stunden hindurch auf dem Wasser-

bad erhitzt. Nach dieser Zeit waren graugrüne, krystallinische Massen ausgefallen, die durch Absaugen und Auswaschen mit Alkohol gelblich wurden. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden gelbe, nadelförmige Prismen vom Schmelzpunkt 212° gewonnen, welche bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_2$ Mol. Krystallbenzol enthalten.

Analyse:

I. 0,2139 g Substanz gaben 0,5978 g CO_2 und 0,1484 g H_2O.

II. 0,2078 g Substanz gaben 0,5804 g CO_2 und 0,1410 g H_2O.

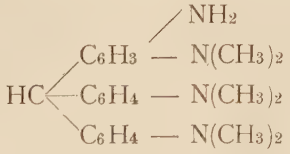
III. 0,2235 g Substanz gaben bei 16° und 749 mm 25 cc N.

Berechnet für $C_{25}H_{30}N_4O + {}^1/_2C_6H_6$		Gefunden I.	II.	III.
C	76,19	76,22	76,18	—
H	7,48	7,70	7,48	—
N	12,70	—		12,85

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer löslich in Benzol und Eisessig. Er löst sich leicht in verdünnten Säuren und fällt auf Zusatz von Alkali aus seiner Lösung wieder aus. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit rotbrauner Farbe.

Fügt man zu der Lösung des Kondensationsproduktes in verdünnten Säuren etwas Kaliumpermanganatlösung oder etwas aufgeschlemmtes Bleisuperoxyd, so entsteht eine grüne Färbung. Versuche, den entstandenen Farbstoff zu isolieren, waren seiner leichten Veränderlichkeit wegen vergeblich.

p - Amidodimethylanilintetramethyldiamidodiphenylmethan
oder **Hexamethyltetramidotriphenylmethan.**



In diese Verbindung geht der Nitrokörper durch Reduktion über. Man trägt die gelben Krystalle in salzsaure Zinnchlorürlösung ein, worin sie sich, da sie basischen Charakter haben, lösen. Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbad und versetzt die farblose Lösung mit überschüssiger Natronlauge. Die in farblosen Flocken abgeschiedene Base wurde aus Äther umkrystallisiert. Sie bildet dann farblose, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 171°, sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, vor allem leicht löslich in Alkohol und in Benzol.

Analyse:

I. 0,1433 g Substanz gaben 0,4057 g CO_2 und 0,1010 g H_2O.
II. 0,1533 g Substanz gaben bei 15° und 750 mm 19,5 ccm N.

Berechnet für $C_{25}H_{32}N_4$		Gefunden I.	II.
C	77,32	77,21	—
H	8,25	7,83	—
N	14,43		14,68

III. Einwirkung sekundärer aromatischer Alkohole auf Chinonimidfarbstoffe.

1. Kondensation von Dimethylnaphtophenoxazimiumchlorid (Meldolablau) mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Unter dem Namen Chinonimidfarbstoffe kann man zum Teil sehr wichtige Gruppen von Farbstoffen, nämlich die Indamine und Indophenole, die Oxazine, die Thiazine, die Induline und die Azine zusammenfassen. Diese Körper können als Derivate der hypothetischen Chinonimide betrachtet werden. Meist leiten sie sich von den Imiden des p-Chinons ab, zum Teil werden sie auch auf das hypothetische o-Chinondiimid zurückgeführt.

Um zu prüfen, ob die Hydrolreaktion auch auf diese Farbkörper anwendbar sei, erschien es aus mehreren Gründen angezeigt, zunächst einige Oxazinfarbstoffe zum Versuch heranzuziehen. Es wurden zunächst die unter dem Namen Meldolablau oder Neublau, Muscarin und Gallocyanin bekannten Oxazine ihrer leichten Beschaffbarkeit wegen für diesen Zweck gewählt.

Das für die Untersuchung wichtige Meldolablau stellte ich mir in folgender Weise her.

15 g β-Naphtol wurden in 50 g Alkohol von 95 % auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gelöst und allmählich mit einer Lösung von 15 g salzsaurem Nitrosodimethylanilin in 100 g Alkohol von 50 % vereinigt. Nachdem die Farbstoffbildung nicht mehr zunahm, wurde die violette Lösung 12 Stunden stehen gelassen. Sie hatte nach dieser Zeit das salzsaure Salz des Farbstoffes in messingglänzenden Nadeln abgeschieden. Die Ausbeute betrug 10,6 g.

Zur Umsetzung mit Michler'schem Hydrol wurden gleiche Moleküle, nämlich 3,10 g Meldolablau und 2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol in absolutem Alkohol gelöst und mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die violette Lösungsfarbe des Meldolablaus war in Blau umgeschlagen.

Die alkoholische Lösung wurde nunmehr durch Abdunsten auf das halbe Volumen eingeengt und nach dem Erkalten und nach Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure mit Äther versetzt. Das in Äther unlösliche Kondensationsprodukt schied sich dadurch in blauvioletten Flocken aus. Es wurde durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt. Die Ausbeute betrug 3,5 g gereinigtes Produkt.

Zur Analyse wurde es bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse:

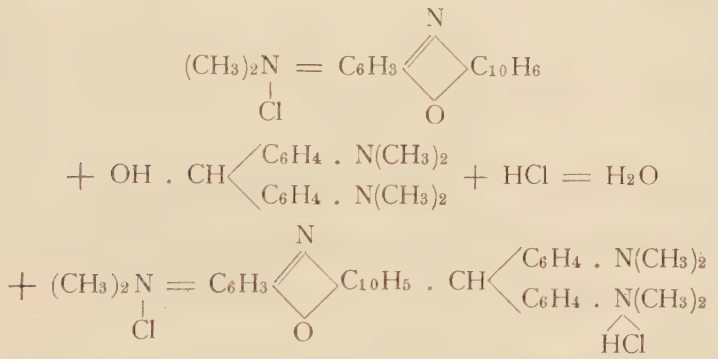
I. 0,2420 g Substanz gaben 0,6220 g CO_2 und 0,1195 g H_2O.

II. 0,2244 g Substanz gaben bei 20° und 747 mm 18,6 ccm N.

III. 0,2045 g Substanz gaben 0,0923 AgCl.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{35}H_{36}N_4Cl_2O$		I.	II.	III.
C	70,12	70,14	—	—
H	6,01	5,49	—	—
N	9,35	—	9,32	—
Cl	11,85	—	—	11,17

Nach dem Ergebnis der Analyse ist der Körper nach der Gleichung



entstanden und als Chlorhydrat des Tetramethyldiamidodiphenylmethandimethylnaphtophenoxazimiumchlorids zu bezeichnen.

Hierbei ist die Annahme gemacht, dass der Eintritt des Methanrestes (vermutlich paraständig zum Bindestickstoff) im Naphtalinkern erfolgt ist.

Zur Begründung dieser Annahme wurde der unter dem Namen Nilblau bekannte Oxazimfarbstoff, welcher in Parastellung zum Bindestickstoff im Naphtalin-Kern ein mit Wasserstoff verbundenes Stickstoffatom trägt, mit Michlerschem Hydrol zu kondensieren versucht. Ging das Nilblau unverändert aus der Reaktion hervor, so war es höchstwahrscheinlich, dass der Methanrest an derjenigen Stelle in das Meldolablau eintritt, wo im Nilblau das mit Wasserstoff ver-

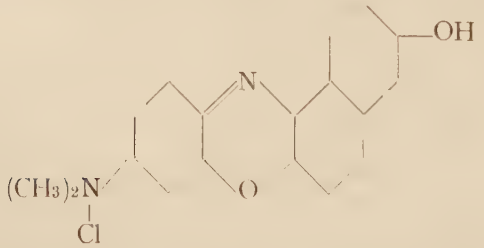
bundene Stickstoffatom sich befindet, d. h. im Naphtalinkern paraständig zum Bindestickstoff.

Der Versuch hat in der That in diesem Sinne entschieden. Der neue Farbstoff bildet ein dunkelblaues Pulver. Er löst sich in Wasser mit blauer, in konzentrierter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe; auf Zusatz von H_2O wird die Lösungsfarbe blau. Aus der wässrigen Lösung fällen Alkalien blaue Flocken.

Seiner Zusammensetzung nach ist der Farbkörper partiell als Triphenylmethanleukokörper aufzufassen und in der That lässt er sich in schwachsaurer Lösung durch Bleisuperoxyd in einen neuen Farbstoff verwandeln, welcher in der Nüance von dem Ausgangsprodukt nicht wesentlich differiert.

2. Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Dimethyloxynaphtophenoxazimiumchlorid (Muscarin).

Es lag nahe, die Kondensation des Michler'schen Hydrols auch mit dem hydroxylierten Meldolablau, dem Dimethyloxynaphtophenoxazimiumchlorid, das auch den Namen Muscarin führt, zu versuchen. Es entsteht aus Nitrosodimethylanilin und 2,7-Dioxynaphtalin, seine Konstitution erhellt aus dem Schema



Das zum Bindestickstoff paraständige Wasserstoffatom im Naphtalinkern ist somit auch in dieser Verbindung vorhanden,

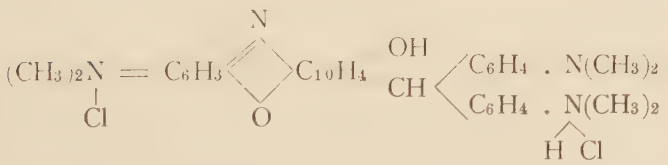
wonach anzunehmen war, dass mit Michler'schem Hydrol eine Reaktion durchführbar sein werde.

Diese Voraussetzung hat sich denn auch als zutreffend erwiesen.

3,26 g Muscarin (1 Mol.) und 3,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol (1 Mol.) wurden in absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure 2—3 Stunden hindurch auf dem Wasserbade erwärmt. Der Alkohol wurde sodann teilweise verdunstet und das Reaktionsprodukt mit Äther gefällt. Es bildet ein dunkelblaues, bronzeglänzendes Pulver, das wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser mit blauer Farbe löslich ist. Seine Lösung in Eisessig ist kornblumenblau, in conc. H_2SO_4 grün.

Zur Analyse wurde es bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



Analyse:

I. 0,1915 g Substanz gaben 0,4800 g CO_2 und 0,0948 g H_2O.

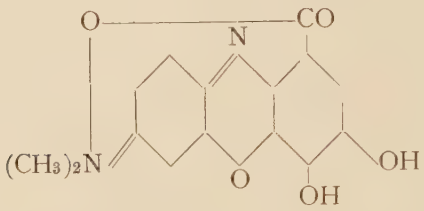
II. 0,2431 g Substanz gaben bei 18° und 766 mm 18,0 ccm N.

Berechnet für $C_{35}H_{36}N_4Cl_2O_2$		Gefunden
C	68,29	68,36
H	5,85	5,50
N	9,11	8,81

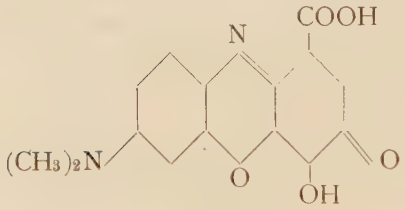
3. Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Gallocyanin.

Nach den Untersuchungen Nietzki's hat das Gallocyanin entweder die durch die Formel I oder II veranschaulichte Konstitution

I.



II.



Im ersteren Falle würde es ein Oxazim sein und eine Dimethylammoniumgruppe enthalten, im letzteren Falle würde es zu den Oxazonen zu rechnen sein. Neigt man sich der letzteren Annahme zu, welche in der Existenz des Methylesters als freier Farbbase des unter dem Namen Prune bekannten Farbstoffes von der Zusammensetzung $C_{15}H_{11}N_2O_5 \cdot CH_3$ eine Stütze findet, so tritt die Möglichkeit in den Vordergrund, dass das Gallocyanin im Stande sei, den Rest eines aromatischen Hydrols orthoständig zum chromophoren Sauerstoff aufzunehmen. Aus diesem Grunde untersuchte ich die Einwirkung von Michler'schem Hydrol auf Gallocyanin.

Die Kondensation wurde durch Erwärmen der alkoholischen Lösung von 3,36 g Gallocyanin und 2,70 g Hydrol bei Gegenwart von etwas konzentrierter Salzsäure herbeigeführt. Nach dem Abdestillieren eines Teils des Alkohols wurde das Reaktionsprodukt mit Äther gefällt. Zur Reinigung wurde es mehrmals in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt.

Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren, fällt auf Zusatz von Alkalien aus diesen Lösungen als dunkelblauer Niederschlag aus. Durch seine (dunkelblaue) kornblumenblaue Lösungsfarbe in Eisessig unterscheidet sich das Kondensationsprodukt leicht vom Gallocyanin, das sich in Eisessig mit rotvioletter Farbe löst. Die Lösung in conc. H_2SO_4 ist blau.

Zur Analyse wurde das Produkt bei 100° getrocknet.

Analyse:

I. 0,2191 g Substanz gaben 0,4925 g CO_2 und 0,1101 g H_2O.

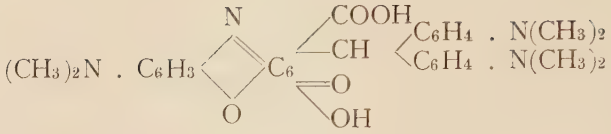
II. 0,1880 g Substanz gaben bei 20° und 748 mm 15,2 ccm N.

III. 0,2053 g Substanz gaben 0,0921 g AgCl.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{32}H_{34}N_4Cl_2O_5$		I.	II.	III.
C	61,44	61,31	—	—
H	5,44	5,58	—	—
N	8,96	—	9,10	—
Cl	11,36	—	—	10,98

Den analytischen Daten zufolge ist der Rest des Michler'schen Hydrols in das Molekül des Gallcyanins einmal eingetreten.

Die Konstitution des neuen Farbstoffes ist vermutlich durch die Formel



auszudrücken.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die vorstehende Untersuchung hat somit ergeben, dass rein aromatische sekundäre Alkohole wie Diphenylcarbinol und Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol mit Parachinonen und p-chinoiden-Verbindungen unter Wasseraustritt auf einander reagieren. Die in der Einleitung bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer physikalischen Eigenschaften gekennzeichneten Kondensationsprodukte entstehen unter folgenden Bedingungen:

Die aus Diphenylcarbinol gebildeten entstehen nur in eisessigsaurer Lösung in Gegenwart von etwas Schwefelsäure, die aus Tetramethyldiamidobenzhydrol gewonnenen dagegen am besten in absolut alkoholischer Lösung ohne Schwefelsäure.

Immer bedarf die Reaktion einer mehrstündigen Erwärmung der Agentien bei Wasserbadtemparatur.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen neuen Körper sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle.

Benzochinon und Diphenylcarbinol	liefert	Benzochinonbidiphenylmethan: $C_6H_2O_2\left[CH\ .\ (C_6H_5)_2\right]_2$ dessen Leukokörper: Hydrochinonbidiphenylmethan: $C_6H_2(OH)_2\left[CH(C_6H_5)\right]_2$
Benzochinon und Tetramethyldiamidobenzhydrol	liefert	Benzochinonbitetramethyldiamidodiphenylmethan $C_6H_2O_2\ .\ \left[CH\ .\ (C_6H_4N[CH_3]_2)_2\right]_2$
α-Naphtochinon und Diphenylcarbinol	liefert	α-Naphtochinondiphenylmethan $C_{10}H_5O_2\ .\ CH(C_6H_5)_2$
α-Naphtochinon und Tetramethyldiamidobenzhydrol	liefert	α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan $C_{10}H_5O_2\ .\ CH\ .\ \left[C_6H_4N(CH_3)_2\right]_2$

7,8 - Dioxy-α-naphtochinon und Diphenylcarbinol liefert 7,8 Dioxynaphtochinondiphenylmethan

$$C_{10}H_3 . (OH)_2 . O_2 . CH . (C_6H_5)_2$$

dessen Leukokörper:
7,8 Dioxy-α-hydronaphtochinondiphenylmethan

$$C_{10}H_3(OH)_4 . CH . (C_6H_5)_2$$

7,8 - Dioxy-α-naphtochinon- und Tetramethyldiamidobenzhydrol liefert 7,8 Dioxy-α-naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan

$$C_{10}H_3(OH)_2 . O_2 . CH . \left[C_6H_4N(CH_3)_2\right]_2$$

Nitrosodimethylanilin und Tetramethyldiamimidobenzhydrol liefert Nitrosodimethylanilintetramethyldiamidodiphenylmethan

$$C_6H_3 . NO . N(CH_3)_2 . CH\left[C_6H_4N(CH_3)_2\right]_2$$

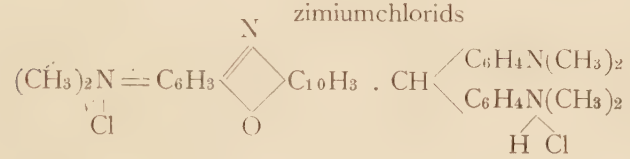
dessen Leukokörper
p-Amidodimethylanilintetramethyldiamidodiphenylmethan

$$C_6H_3 . NH_2 . N(CH_3)_2 . CH . \left[C_6H_4N(CH_3)_2\right]_2$$

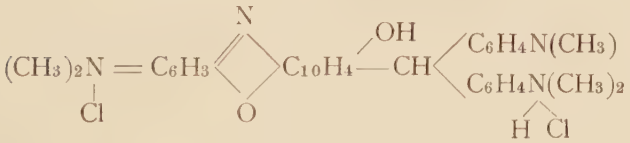
p-Nitrosophenol und Tetramethyldiamidobenzhydrol liefert p-Nitrosophenoltetramethyldiamidodiphenylmethan

$$C_6H_3 . (NO) . (HO) . CH . \left[C_6H_4N(CH_3)_2\right]_2$$

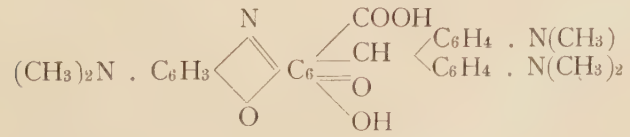
Dimethylnaphtophenoxazimiumchlorid und Tetramethyldiamidobenzhydrol liefert das Chlorhydrat des Tetramethyldiamidodiphenylmethandimethylnaphtophenoxazimiumchlorids



Dimethyloxynaphtophenoxazimiumchlorid und Tetramethyldiamimidobenzhydrol liefert das Chlorhydrat des Tetramethyldiamidodiphenylmethan-dimethyloxynaphtophenoxazimiumchlorids



Dimethylamidooxyphenoxazoncarbonsäure und Tetramethyldiamidobenzhydrol liefert Dimethylamidooxyphenoxazoncarbonsäuretetramethyldiamidodiphenylmethan



Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der technischen Hochschule zu *Dresden* ausgeführt.

Herrn Professor *Dr. Möhlau*, der mir die Anregung zu dieser Untersuchung gab und mich zu selbständigem wissenschaftlichen Arbeiten erzog, sage ich auch an dieser Stelle herzlichen Dank.